

Sodyum Karbonat'ın Kolemanit Konsantratör Atığı + Karabük Cürufu Katkılı Portland Çimentosunun Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi

The effect of Sodium Carbonate (Na_2CO_3) on Mechanical Properties of Portland Cement Containing Colemanite Concentrator Tailings + Karabük Ashes

E. Erdoğmuş,
Celal Bayar Üniversitesi, Manisa

B. Yılmaz, Y. Erdoğan
Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya

U. Avcıata
Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.

ÖZET: Bu çalışmada büyük oranda çevre kirliliğine ve ekonomik kayba sebep olan kolemanit konsantratör atıklarının ve Karabük cürufunun birlikte farklı karışımlarının portland çimentoya ilavesinin çimentonun mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda Na_2CO_3 kimyasalının Portland çimentosuna farklı oranlarda katılmasının çimentonun mekanik özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. Denemelerde kullanılan Kolemanit konsantratör atığı, münjula cürufunun, alçı taşı ve klinkerin kimyasal analizleri XRF metodu ile yapılmıştır. Araştırmalar mekanik özellikler basınç dayanım miktarı, priz süresi, hacim genişmesi ve normal kıvam suyu tayinidir. Bulgular TS kriterleriyle karşılaştırılmıştır. Çalışmalar neticesinde Kolemanit konsantratör atıklarının ve Karabük cürufunun farklı karışımlarının çimento üretiminde değerlendirilebileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

ABSTRACT: In this work, colemanite concentrator tailings and Karabük ashes causing environmental problems and economic losses were added to Portland cement in different proportions. Their effects on mechanical properties of Portland cement have been investigated. At the same time Na_2CO_3 were added to Portland cement in different proportions. Its effect on mechanical properties of Portland cement has also been investigated. Chemical analysis of colemanite concentrator tailings, Kula ashes, gibbsite and clinker were performed using XRF method. The investigated mechanical properties were compressive strength, time of price, volume extension and water determination. The results are compared with Turkish Standards «• itérions. As a result of those studies it is found that colemanite concentrator tailings and Karabük ashes could be used in cement production.

1. GİRİŞ

Son yıllarda endüstri atıklarının değerlendirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu atıkların değerlendirilmesi hem ekonomik hem çevresel faktörler bakımından büyük önem taşımaktadır. Özellikle kömürle çalışan elektrik santrallerinde oluşan katı atıkları hem enerji üretimi hemde çevre kirliliği açısından problemler oluşturmaktadır (Recepoglu ve ark. Seals 1977).

Bor elementi doğada sodyum, kalsiyum ve magnezyum oksitlerine bağlı ve kristal suyu içeren

mineraller halinde bulunur. Bu minerallere bor madenleri veya bor tuzları adı verilir. Bilinen ve ticari önem taşıyan minerallerden Tinkal, Üleksit ve Kolemanit Türkiye'de çıkarılıp zenginleştirilen veya rafine edilen bor tuzlarıdır. Bunlardan kolemanit Türkiye'nin en büyük kollarından biridir. Kaliforniya ve Nevada'daki kolemanit yatakları hemen hemen tükenmiş durumdadır.

Bor cevherlerinin Türkiye'de en çok bulunduğu yerler Uludağ'ın güneyine çizilecek büyük bir yarımadanın içinde kalmaktadır (DUMAN., İsmail 3 ilim ve Ütopya, Aralık-2003). Eskişehir / Kırka da

E. Erdoğmuş, B. Yılmaz, Y. Erdoğan, U. Avcıata

kolemanit yatakları. Kütahya / Emet de (Espey ve Hisarçık) .Balıkesir / Bigadiç ve Bursa / Kemalpaşa da(Kestelek) .Üleksit yatakları ise Balıkesir / Bigadiç civarında bulunmaktadır. (Eti Holding A.Ş.,2000).

Türkiye, büyük stratejik öneme sahip doğal bir kaynak olan bor yataklarının %70'ne sahiptir. (Eti Holding A.Ş., 2000). Bor mineralleri; bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren minerallerdir. Bu bor minerallerinin zenginleştirilmesi sırasında içerisinde bor bulunan atıklarda bulunmaktadır. Bu güne kadar üretim esnasında açığa çıkan atık miktarı oldukça fazladır ve gün geçtikçe sorun oluşturmaktadır. Ayrıca doğal çevre bu ve bunun gibi her türlü sanayi ve üretim atığından zarar görmekte, sonuçta doğada tamiri zor hasarlar ortaya çıkmaktadır. Söz konusu atıkların önüne geçmenin bir yolu da böylesi atıkların diğer sektörlerde kullanım olanaklarının olmasıdır. Yine aynı şekilde Yüksek fırın cürufu da demir-çelik üretiminin yan ürünü olup, özellikle portland çimentosuna karıştırılması ve birlikte öğütülmesi durumunda mükemmel bağlayıcı özellik göstermektedir. Yüksek fırın cürufunun bağlayıcı olma özelliği 130 yıl önce 1862 de Almanya'da Emin Langen tarafından keşfedilmiş ve kireçle aktifleştirilerek öğütülen yüksek fırın cürufunun ticari üretimine 1865 yılında Almanyada başlanmıştır. Yüksek fırın cürufu yüksek oranda CaO, SiO₂ ve diğer oksitleri içeren ideal bir çimento katkı maddesidir. Yapılan çalışmalar ve deneyler yüksek fırın cürufunun çimentonun özellikle dayanımı üzerinde çok olumlu sonuçlar verdiğini, hatta PC 'dan daha yüksek dayanımlar elde edildiğini göstermiştir. (HİGGİNS., D, Denis, World Cement, Haziran 1995) Erdoğan ve arkadaşları bugüne kadar yaptıkları çalışmalarda çimentoya katkı maddesi olarak uçucu kül, taban külü, bentonit, kolemanit konsantratör atığı, tıncal konsantratör atığı ile bunların ikili veya üçlü karışımlarını kullanmışlardır. (Erdoğan & ark.1992; Erdoğan & ark.1994; Erdoğan & ark.1998; Kula & ark.2001 ; Targan & ark.2002)

2.MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan, çimento malzemeleri, portland çimento klinken, alçı taşı, Karabük cürufu,

kolemanit konsantratör atığı, ve Sodyum karbonattır. Bu malzemelerin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Çimento malzemelerinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.

Madde	Klinker	kolemanit	Ka.cürufu	Alçı taşı
SiO ₂	21.00	23.46	40.67	1.03
Al ₂ O ₃	5.45	4.60	11.46	0.29
Fe ₂ O ₃	3.96	2.22	0.96	0.29
CaO	66.00	20.22	35.37	32.16
MgO	1.25	6.60	8.06	0.27
SO ₃	0.66	1.72	2.79	45.23
Na ₂ O	0.14	0.15	0.14	0.03
K ₂ O	0.59	2.44	0.00	0.03
B ₂ O ₃	—	17.63		
P ₂ O ₅	—	0.12	0	0.01
Cl	0.006	0.001	0	0.001
KK	0.60	26.10	0.88	21.12
ÇK	0.10		—	
S Kireç	1.19	
Bileşikler				
C ₃ S	61.91		
C ₂ S	13.52			
C ₅ A	7.74			
C ₄ AF	12.06			

Çimento tipleri	45jı elekte kalan	90 u elekte kalan	200u elekte kalan
R (PC-42,5)	17,9	2,2	0,5
SKKÇ-1	16,2	1,8	
SKKÇ-2,5		15,8	1,8
SKKÇ-5		15,4	1,6
KKAKCKÇ-1	14	1,3	
KKAKCKÇ-2	10,8	1,00	
KKAKCKÇ-3	7,4	0,3	
KKAKCKÇ-4	5,5	0,1	
KKAKCKÇ-5	6,2	0,4	

2.2 Çimento karışımları

(Portland çimentosu klinken + alçı taşı + Sodyum karbonat), (portland çimentosu klinken + alçıtaşı + kolemanit + Karabük cürufu) seri karışımları ve bir de TS 24 'e göre R (referans) karışım hazırlanmıştır.

Portland çimentosu klinken , alçı taşı, Karabük cürufu. Eskişehir Maden Çimento fabrikasından, kolemanit konsantratör atığı Kütahya- Emet- Espey Eti holding Bor işletme tesislerinden, Sodyum karbonat Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden alınmıştır. Çizelge 2' de Üretilen referans çimento ve kodu, Çizelge 3 de ise hazırlanan katkılı harçlar ve kodları verilmiştir.

Çizelge 2. Üretilen referans çimentonun cins ve kodu.

Çimento cinsi	Çimento kodu
Portland çimentosu	PÇ-42.5

Çizelge 3. Katkılı çimento harçlarının cins ve kodları

Çimento Harcı Cinsi	Çimento Harcı Kodu
Portland Çimentosu Harcı	PÇ-42.5
%1 Na ₂ C ₀ ₃ Katkılı Çimento	SKKÇ-1
%2.5 Na ₂ C ₀ ₃ Katkılı Çimento	SKKÇ-2.5
%5 Na ₂ C ₀ ₃ Katkılı Çimento	SKKÇ-5
% 1 Kolemanit Konsantratör atığı + %1 Karabük Cürufu katkılı çimento	KKAKCKÇ-1
% 3 Kolemanit konsantratör atığı+ %1.5 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KKAKCKÇ-2
% 5 Kolemanit Konsantratör Atığı + % 2 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KKAKCKÇ-3
% 7 Kolemanit Konsantratör atığı + %2.5 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KKAKCKÇ-4
%10 kolemanit Konsantratör atığı + % 3 Karabük Cürufu Katkılı Çimento	KKAKCKÇ-5

2.3. Çimento karışımlarının incelik tayini.

Laboratuarda üretilen çimentolarda tane büyüklüğü Alpine Air Jet Sieves A 200 LS marka cihazla TS 1227 ye uygun 45,90,200 Mm lik elekler kullanılarak TS 24 standardına göre yapılmıştır.Elde edilen değerler

2.4. Çimento karışımlarının hacim genleşme tayini.

Çimento karışımlarının hacim genleşme miktarları piringten yapılmış Atom teknik marka Le Chatelier halkası ile belirlenmiştir.

2.5. Deneysel İşlemler

Çimento karışımlarının normal kıvam suyu ve priz süreleri TS 24'e uygun olarak belirlenmiştir. Vicat sondasının çimento hamuru içerisine cam levhaya 5-7 mm uzaklık kalıncaya kadar batabildiği su miktarıdır.

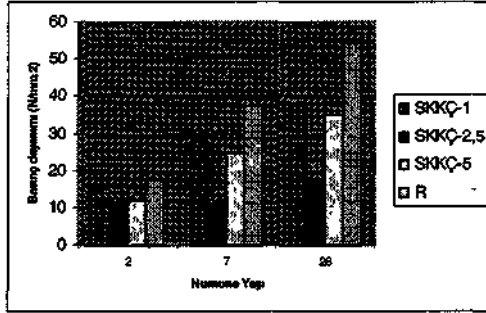
Normal kıvam suyu tayini TS 24 ' e göre RMU 24100 Bergamo Viç Gremello 57 marka Vicat aleti,silindirik şeklinde sonda vfe vicat iğnesi kullanılarak yapılır.20 C sıcaklık ve bağıl nemin % 50-60 olduğu ortamda bu işlemler gerçekleştirilir. Vicat aleti ile ,Priz başlama ve sona erme süreleri tespit edilir. Vicat iğnesinin cam levhaya 3-5 mm uzaklık kalıncaya kadar hamura batması için geçen süre Priz başlama süresi.iğnenin cam levhaya 1mm kalıncaya kadar batması için geçen süre ise Priz sona erme süresi olarak belirlenir.

Çimento harçları bağıl nemin % 50-60 olduğu beton laboratuvarında hazırlanmıştır. Her bir harç için 450 g çimento,1350 g kum, 225 g su kullanılmıştır.Hazırlanan harçlar 40 x 40 x 160 mm ebadındaki kalıplara alınarak sarsma işlemi yapıldı .bu harçlar 20 C de % 90 nispi nem ortamında 24 saat süre bekletildi.daha sonra harçlar kalıplardan çıkarılarak tabii tutulacakları işlemlere kadar havuzlar içerisinde bekletildi. Daha sonra bu kalıplar TS 24' e göre Toni Teknik marka alet kullanılarak Dayanım testlenene tabii tutuldular.

3.BULGULAR

Şekil 1, % 1, % 2,5 ve % 5 Sodyum Karbonat içeren Portland çimentoların (SKKÇ-1, SKKÇ-2,5 ,SKKÇ-5) numune yaşına göre basınç dayanımını göstermektedir. Değişik oranlarda SK içeren bütün örneklerin 2 günlük numune yaşı basınç dayanımı ,diğer numune yaşlarındaki basınç dayanımından daha azdır. Yapılan araştırmalar da (Shannag 2000 ; Shannag & ark. 1995).puzolanik madde ilave edilerek harçların basınç dayanımlarının erken yaşlarda daha düşük olduğunu göstermektedir. Puzolanik reaksiyonların yavaş yürümesini neden olarak göstermek mümkündür.Fakat ilerleyen birkaç hafta içerisinde dayanımların hızlı bir şekilde arttığı gözlenmektedir.

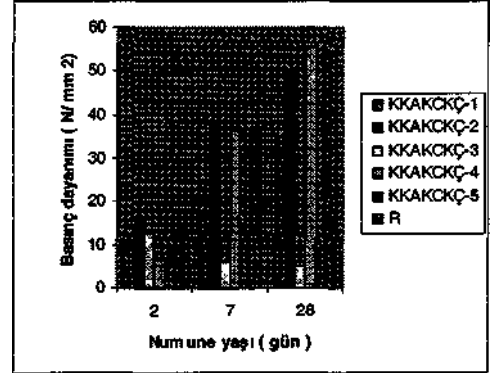
Yine dikkat edecek olursak numunelerin basınç dayanımları referans olarak gösterilen PÇ-42,5 dan daha düşüktür.Yine şekil incelendiğinde SKKÇ-1 numunesinde ve SKKÇ-5 numunesinde numune yaşı arttıkça basınç dayanım değerleri artarken, SKKÇ-2,5 numunesinin basınç dayanım değerlerinin numune yaşı artışıyla azalması ilginçtir.Fakat bütün numunelerin basınç dayanım değerleri referans değerlerinden düşüktür.Bu durum Sodyum karbonatın basınç dayanımını olumsuz olarak etkilediğinin sonucunu çıkarmaktadır.



Şekil 1. Sodyum carbonat içeren çimentolu harçlarda basınç dayanımı -numune yaşı ilişkisi (SKKÇ)

Şekil 2 ,KKA + KC + PC içeren numunelerin numune yaşı-basınç dayanımı değerleri incelendiğinde bütün karışımlarda 2 günlük basınç dayanım değerlerinin düşük olduğu,numune yaşının

artmasıyla birlikte basınç dayanımlarının arttığı görülmektedir. Yine şekil 2 den anlaşılan KKAKCKÇ-2 kodu ile gösterilen numunenin basınç dayanım değerleri 7 günlük süre sonunda. Referans değerinden yüksek,diğer değerlerin tamamı düşüktür.KKAKCKÇ-4 kodu ile gösterilen numunenin 28 günlük basınç dayanım değeri referans numuneden yüksektir. Bu durum Karabük cürufunun dayanımı artırıcı etkisi olduğu şeklinde açıklanabilir. oluşturmuştur.Artan kolemanit miktarının basınç dayanımlarına katkısının beklenen düzeyde olmadığı, Referans değerlerinden düşük olduğu gözlenmiştir.Yine de Kolemanit konsantratör atığının PC çimentosuna % 10 dan daha düşük oranlarda katılmasının basınç dayanımına katkısı olduğu ,bu olayın borun katkısıyla diğer parçacıklar arasında büyükçe köprüler oluşmasıyla açıklanabilir.Araştırmacıların bulguları da bu doğrultudadır.(Bofhe & ark. 1998) Ayrıca hidratasyon sonucunda oluşan Ca (OH) %' in bor bileşikleri arasında oluşan reaksiyon parçacıklar arasında bağların oluşumuna yardım eder buda basınç dayanımlarının artışına yol açar.



KKAKCKÇ-5 çimentolu harçlarda değer alınamamıştır.

Şekil 2, Kolemanit konsantratör atığı ve Karabük cürufu içeren çimentolu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.

Çimento hamurunun hacim genişlemesine değişik maddelerin etkisi Çizelge 4 de görülmektedir.

Çizelge 4. Çimento karışımlarının normal kıvam suyu ,hacim genleşmesi ve priz süreleri.

Çimento Karışımları	Normal kıvam suyu	Priz Başlama	Priz Bitiş	Hacim genleşmesi (mm)
R	29.00	3.05	4.05	5
SKKÇ-1	28.00	4.20	5.35	2
SKKÇ-2,5	28.00	0.10	0.30	3
SKKÇ-5	28.00	15 dk priz	Tamamlandı	2
KKAKCKÇ-1	28.00	3.25	5.15	0
KKAKCKÇ-2	27.00	5.00	6.35	1
KKAKCKÇ-3	28.00	9.05	13.50	0
KKAKCKÇ-4	28.00	3.00	29.00	—
KKAKCKÇ-5	30.00	0.20	30.40	
TS 24		En az 1.00	En çok 10	En çok 10

Çizelgedeki değerleri dikkatle incelediğimizde .Sodyum karbonat katkılı çimento harçlarında priz süreleri katkı miktarının artmasıyla hızlı bir şekilde artmakta, katkı % 5 olduğunda ise çok kısa bir sürede 15 dk da tamamlanmaktadır.

Yine KKA + KC + PC harçlı çimentolar incelendiğinde KKA ve KC katkı miktarlarının artışıyla priz başlama süreleri artmış, fakat KKA miktarlarının % 7 ve % 10 olduğu KKAKCKÇ-4 ve KKAKCKÇ-5 kodlu çimentolarda hızlı bir düşüş görülmüştür. Yine KC katkı miktarlarının artmasıyla birlikte priz başlama sürelerinin arttığı da görülmektedir.

Priz sona erme süreleri ile katkı miktarları artışı karşılaştırıldığında ise, SKK çimento harçlarında %1 katkı da priz sona erme süresi R değerinin üstünde iken katkı % sinin artışı ile priz sona erme süreleri çok düşük süreler inmiştir. KKAKCKÇ kodlu çimento harçlarında ise, katkı miktarlarının artışı ile priz süreleri artmış bu artışın KKA ' dan kaynaklandığı sanılmaktadır. Yine KKA % sinin 7 ve 10 olduğu harçlarda priz başlangıç sürelerinin hızla düştüğü (R değerlerinin altında) görülürken

priz sona erme sürelerinin çok büyük değerlere ulaşması (değerlerinin çok üstünde) olması dikkat çekicidir.

Çizelge 4 den çimento karışımlarının normal kıvam suyu değerlerim incelediğimizde SKK miktarlarının artmasıyla hacim genleşme değerleri R değerlerinin altında kalmaktadır. KKA + KC + PC kodlu çimento harçlarında KKA % leri ve KC % leri arttıkça hacim genleşme görülmemektedir. Buradan KKA ve KC katkıların çimento harçlarının hacim artışına pek etkisi olmadığı söylenebilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, çimento ve betonun özelliklerine, Sodyum karbonat, Kolemanit konsantratör atığı ve Karabük cürufunun etkisini tayin etmek için yapılmıştır.

1-Sodyum karbonat'ın oluşan çimento harçlarına etkisi incelendiğinde, katkı oranının artmasıyla priz başlama süresinin çok hızlı bir şekilde azaldığı standartların çok altına düştüğü görülürken , yine katkı oranının artışıyla priz sona erme süreleri yine hızlı bir şekilde düşmüştür.

Kolemanit konsantratör atığı ve Karabük cürufunun birlikte belirli oranlarda PC sına ilave edilmesi durumunda Kolemanit konsantratör atığının ilave miktar arttıkça priz başlama sürelerinde standartlara uymayan değerler ortaya çıkmış, % 10 ilavesinde çok düşmüştür. Priz sona erme sürelerine baktığımızda katkı miktarının artışıyla süreler standartların çok üstüne çıkmıştır. Kolemanit konsantratör atıklarının çimentoya ilavesinin priz başlama ve sona erme sürelerim olumsuz olarak etkilediği gözlenmiştir.

2-Elde edilen çimento harçlarının basınç dayanım-numune yaşı değerleri incelendiğinde, sodyum karbonat katkılı harçlarda 2 günlük sürelerde bütün karışımların basınç dayanım değerleri standartların altındadır. 7 günlük ve 28 günlük süre sonunda yine elde edilen basınç dayanım değerleri standartların altında seyretmektedir. Sodyum karbonatın çimento harçlarına ilavesinin çimento harçlarının basınç dayanımlarına bir katkısı olmadığı gibi olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

E. Erdoğan, B. Yılmaz, Y. Erdoğan, U. Avcı

Kolemanit konsantratör ağı ve Karabük çürufunun birlikte çimento harçlarına ilavesinin basınç dayanım üzerine etkisi incelendiğinde 2 günlük süre sonunda tüm karışımların basınç dayanım değerleri standartların altında iken, 7 günlük süre sonunda yalnızca KKAKCKÇ-2 harcının basınç dayanım değeri standartların biraz üzerindedir. 28 günlük süre sonunda ise KKAKCKÇ-4 harcının basınç dayanım değerleri standartların üzerinde. Diğerleri ise altındadır. Bu kolemanit konsantratör atıklarının ilave miktarlarının artışıyla basınç dayanım değerlerinin düştüğü sonucunu ortaya çıkarırken, Karabük çürufunun ise basınç dayanım değerlerini yükselttiği sonucunu ortaya koymaktadır.

3-Son numune yaşında KKA ve KC kombinasyonları betonun dayanımını geliştirebilir.

4-Hacim genleşmeleri bakımından tüm çimento harçlarında TS değerlerine uygun değerler bulunmuştur.

5-Normal kıvam suyu ihtiyacının KKA miktarı arttıkça arttığı görülmektedir.

Sodyum karbonat'ın çimento katkı maddesi olarak ilavesinin uygun olmadığı, Kolemanit konsantratör atıklarının ve Karabük çürufunun çimento katkı maddesi olarak belli oranlar aşmamak kaydı ile değerlendirilebileceği çimento üretiminde enerjiyi ve maliyeti düşürebileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

Seals, R. K. 1997 " .Properties of bottom ash / boiler slag and fly ash. short course on Technology and Utilization of Power Plant ash ,West Virginia Univ., West Virginia .March 6-9.

Duman, İ. 2003. Bor Madenleri ve Stratejik Bor Ürünleri. Bilim ve Ütopya Dergisi, Aralık.

Eti Holding A.Ş. 2000. 2000 Yılı Aralık ayı Rezerv Bilgileri .

Higgins, D.D. 1995 . Öptülmüş Granule Yüksek Finn Çürufu. World Cement Haziran.

Erdoğan, Y., Genç H., Demirbaş, A. 1992 . Utilization of borogypsum for cement, Cem. Con. Res., 22, 841-844.

Erdoğan, Y., Genç, H., Demirbaş, A. 1994. Partially - refined chemical by product Gypsums as cement additives, Cem. Concr. Res., 24, 601-604.

Erdoğan, Y., Zeybek M.S., Demirbaş, A 1998. Cement Mixes containing colemanit from cenconratör wastes, cement. Concr. Res., 28, 605-609.

Targan, S., Olgun, A., Erdoğan, Y., Sevinç, V. 2002. Effects of supplementary cementing material on the properties of cement and concrete, cem. Concr. Res., 2096, 1-8.

Shannag, M.J. 2000. High strenght concrete containing natural pozzolan and silica fume, Cem. Concr. Res., 22, 399-406.

Bothe J.V., Brown J.P.W. 1998. Phase Formation in the sistem $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ at 23 +/- 1, J. Hazard. Mater., B 63, 199-210.

TS 24 1994. Çimento lann Fiziki ve Mekanik Deney Metotları, TSE. Ankara.

TS 1227 1994. Deney Elekleri - Tel kafesli Kare Göz Açıklıklı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.